

PAT-NO: JP362204505A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62204505 A

TITLE: OXIDE MAGNETIC THIN FILM

PUBN-DATE: September 9, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

IWASAKI, HIROSHI

MATSUDA, HIDEKI

KANEKO, MASAHIKO

ASO, KOICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SONY CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP61047774

APPL-DATE: March 5, 1986

INT-CL (IPC): H01F010/20, C23C014/08, G11B011/10

US-CL-CURRENT: 427/128, 427/255.37

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide an oxide magnetic thin film which can be simply controlled in its crystal orientation with excellent crystal orientation property by forming a wustite phase thin film and a spinel phase ferrite thin film formed on the wustite phase film.

CONSTITUTION: After a wustite phase thin film of predetermined orientation is grown under a suitable sputtering condition, the condition is altered to grown a spinel phase ferrite thin film. The coating method of the thin films employs, in addition to a sputtering method, various vacuum thin film forming technique. Of them, a reactive sputtering is preferable. That is, according to the reactive sputtering, when the mixture ratio of gases is varied, various magnetic thin films having different compositions and crystal orientations are formed, and the wustite phase thin film, spinel phase ferrite thin film or amorphous phase thin film is formed by changing an applying power, Ar gas pressure, gas flow rate, oxygen ratio, substrate temperature and bias voltage.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-204505

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)9月9日

H 01 F 10/20

7354-5E

C 23 C 14/08

8520-4K

G 11 B 11/10

A-8421-5D 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 酸化物磁性薄膜

⑯ 特 願 昭61-47774

⑰ 出 願 昭61(1986)3月5日

⑱ 発 明 者	岩 崎	洋	東京都品川区北品川6丁目7番35号	ソニー株式会社内
⑱ 発 明 者	松 田	秀 樹	東京都品川区北品川6丁目7番35号	ソニー株式会社内
⑱ 発 明 者	金 子	正 彦	東京都品川区北品川6丁目7番35号	ソニー株式会社内
⑱ 発 明 者	阿 蘇	興 一	東京都品川区北品川6丁目7番35号	ソニー株式会社内
⑲ 出 願 人	ソニー株式会社		東京都品川区北品川6丁目7番35号	
⑲ 代 理 人	弁理士 小 池 晃		外1名	

## 明細書

御できる酸化物磁性薄膜を提供するものである。

## 1. 発明の名称

酸化物磁性薄膜

(従来技術)

## 2. 特許請求の範囲

ウスタイト相薄膜とこの上に形成されたスピネル相フェライト薄膜よりなる酸化物磁性薄膜。

近年、磁気記録の分野においては、情報信号の高密度記録化が進められており、これに対応して半導体レーザ光を使って光磁気記録を行う、いわゆる光磁気記録方式が開発され注目されている。この光磁気記録方式はスポット径が極めて小さい(1μm程度)半導体レーザ光を用いて情報信号を記録しているので記録密度を大幅に向上できる。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、例えば光磁気記録媒体に用いて好適な酸化物磁性薄膜に関する。

この光磁気記録媒体方式により情報信号の記録を行うには、記録層として磁性層を設けた光磁気記録媒体に半導体レーザ光を照射し、前記磁性薄膜のキュリー温度または補償温度近傍の温度変化に対応した抗磁力の急激な特性変化を利用している。すなわち、前記磁性薄膜の記録したい部分にレーザ光を照射しキュリー温度近くまで温度を上げるとともに、磁化させたい方向に磁界をかけておき磁化の向きを反転させて記録する。

(発明の概要)

本発明は、例えば光磁気記録媒体に好適な酸化物磁性薄膜において、

上記酸化物磁性薄膜をウスタイト相薄膜とこの上に連続的に形成されるスピネル相フェライト薄膜との2層膜構造とすることにより、

結晶配向性に優れ、しかも結晶配向が簡単に制

また、このようにして反転記録された信号の再

生には光磁気効果を利用している。すなわち、直線偏光の光が磁極から反射したとき、磁化の向きによって偏向面が回転するという原理（いわゆるKerr効果）を利用し、この回転を検光子を通して光の強弱として読み取り、磁性薄膜に書き込まれた記録信号を再生している。

このような半導体レーザー光を用いて記録・再生するには、上記磁性薄膜が適性なキュリー温度及び抗磁力を有していることが必要である。すなわち、上記キュリー温度が高過ぎると半導体レーザー光による記録が困難となり、逆に低過ぎると記録信号が再生時のレーザー光照射により不安定となり再生特性の劣化をもたらす。したがって、上記キュリー温度は100～350℃の範囲内が好ましい。また、上記抗磁力が高いと記録時の磁化反転に必要なレーザー出力や外部磁界が大きくなり好ましくなく、あまり低いと記録信号が不安定となり消失する虞れがあり、この抗磁力は300～600エルステッドの範囲内が好ましい。

このような諸要素を有する磁性薄膜の材料とし

膜を直接基板上にスパッタリングで作製しようとしても、スパッタ条件によって結晶の配向が大きく左右されてしまい、上述の要求を満たす酸化物磁性薄膜が得られない。

かかる状況から、結晶配向を制御する目的で、基板として適当な結晶配向を有する結晶質基板や、あるいは基板に下地膜（例えばZnO膜）を被着した複合基板を用いる方法が採用されている。しかし、前者では結晶質基板が高価であるという欠点があり、後者では下地膜を形成するために、酸化物磁性薄膜形成用ターゲットとは別のターゲットが必要であって製造工程が煩雑になってしまうという欠点がある。

そこで、本発明は上述の欠点に鑑みて提案されたものであり、結晶配向性に優れ、しかも結晶配向が簡単に制御できる酸化物磁性薄膜を提供することを目的とする。

（問題点を解決するための手段）

本発明者等は上述の目的を達成せんものと鋭意

て、従来より希土類金属と遷移金属との非晶質合金よりなるものが知られている。ところが、この非晶質合金磁性薄膜は、酸化腐食し易く（特に遷移金属成分）、経時とともに磁性薄膜の磁気光学特性が劣化するという欠点がある。

かかる状況から、上記光磁気記録媒体の磁性薄膜として、C oスピネル型鉄酸化物のFe原子の一部をある種の金属で置換した酸化物磁性薄膜が良好であることが報告されている。上記酸化物磁性薄膜は、それ自体が酸化物であるので上述の酸化腐食の虞れがなく、しかもキュリー温度や抗磁力が上記適性範囲内にあり、次世代の光磁気記録媒体の磁性薄膜として注目されている。

（発明が解決しようとする問題点）

ところで、光磁気記録媒体に要求される垂直磁化膜を得るには、この酸化物磁性薄膜の結晶配向が重要であり、結晶配向が一方向に揃いつつ磁化方向が基板面に対して垂直方向である必要がある。

しかし、上述の結晶配向をもった酸化物磁性薄

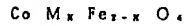
研究を重ねた結果、ウスタイト相薄膜はスパッタリング条件を適宜設定すれば容易に結晶配向性に優れたものが得られること、このウスタイト相薄膜上に形成されるスピネル相フェライト薄膜の結晶配向は上記ウスタイト相薄膜の結晶配向に従って良好なものとなることを見出し、本発明を完成するに至った。このように本発明の酸化物磁性薄膜は、ウスタイト相薄膜とこの上に形成されたスピネル相フェライト薄膜よりなることを特徴とするものである。

ここで、本発明の酸化物磁性薄膜を作製するには、先ず、適当なスパッタリング条件で所定配向のウスタイト相薄膜を成長させた後、スパッタリング条件を変えてスピネル相フェライト薄膜を成長させるだけで良い。

したがって、ウスタイト相薄膜及びスピネル相フェライト薄膜は、同一のターゲットを用いてスパッタリングすれば良いので、従来のように2種類のターゲットを使う必要がなく生産性の点で極めて有利である。

なお、上記各薄膜の被着方法には、スパッタリング法の他、種々の真空薄膜形成技術が採用される。中でも反応性スパッタリングが好適である。すなわち、反応性スパッタリングよれば、放電ガスのArガス中に活性ガスとして酸素を混合し、この混合比を変えると組成や結晶配向の異なる種々の磁性薄膜が形成される。また、反応性スパッタリング法にあっては、スパッタリング条件すなわち投入電力、Arガス圧、ガスの流量、酸素分率、基板温度、バイアス電圧を変えることにより、ウスタイト相薄膜、スピネル相フェライト薄膜あるいは非晶質相薄膜等が形成できる。

ここで、上記スピネル相フェライト薄膜としては、一般式、



(但し、 $M = \text{Mn, Ni, Ti, Zn, Al, Sn, Cr, Cu, Mg, Rh, V, Ga, In, Sb, Sc, Bi, Y, Sm, Eu, Tb, Gd}$ 、 $0.4 \leq x \leq 1.4$ )で示すものが適用される。

このようにして、スピネル相フェライトの結晶配向が制御された酸化物磁性薄膜を有する光磁気

ン(21)から(100)軸方向に並ぶイオンをたどると、金属イオン(22)が1個おきに8面体位置から抜け、4面体位置に移った配列となる。

一方、ウスタイト相薄膜の結晶構造は、第5図に示すように、食塩型構造であり、酸素イオン(21)の立方最密充填構造の間隙のうち全の8面体位置に金属イオン(22)が配置される。したがって、1の酸素イオン(21)から(100)軸方向に並ぶイオンをたどると、金属イオン(22)と酸素イオン(21)とが交互に配列される。

このため、スピネル相フェライト薄膜の格子定数 $a_s$ は、ウスタイト相薄膜の格子定数 $a_u$ の略2倍の値となる。例えば、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (スピネル相フェライト薄膜)と $\text{FeO}$  (ウスタイト相薄膜)では、 $(a_s/a_u) = 1.949$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (スピネル相フェライト薄膜)と $\text{CoO}$  (ウスタイト相薄膜)では、 $(a_s/a_u) = 1.970$ となっている。したがって、酸素イオンについてみれば、スピネル相フェライト薄膜もウスタイト相薄膜も殆ど同じ格子を有しているといえる。なお、

記録媒体が得られる。ここで、基板の材料としては、アルミニウム等の耐熱性金属、石英ガラス、サファイヤ、リチウムタングレート、結晶化透明ガラス、バイレックスガラス、単結晶シリコン、透明セラミック材(例えば $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}$ 、 $-\text{MgO}$ 、 $\text{MgO-LiF}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{LiF}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ThO}_2-\text{CaO}$ 等)、無機シリコン材等の無機材料、あるいはアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂等の硬質有機材料が使用できる。

#### (作用)

スピネル相フェライト薄膜の結晶構造は、第4図に示すように、酸素イオン(21)の立方最密充填構造の間隙にイオン半径が酸素イオン(21)の半分程度の金属イオン(22)が分散されたもので、これら金属イオン(22)は酸素イオン格子の4面体位置と8面体位置を規則的に配置されている。つまり、4面体位置に $\text{Fe}^{2+}$ が、8面体位置に $\text{Fe}^{3+}$ と $\text{M}^{2+}$ が、それぞれ入る。したがって、1の酸素イオ

この数値はASTM(American Society for Testing Materials)カードによるものである。

上述したように、スピネル相フェライト薄膜とウスタイト相薄膜とは、その結晶構造が極めて類似しているので、特定配向のウスタイト相薄膜上に成長するスピネル相フェライト薄膜の結晶性やその配向性が効果的に制御されるものと考えられる。

#### (実施例)

以下、本発明の具体的な実施例について説明する。なお、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

#### (a) スパッタリング条件と薄膜の結晶配向

$\text{Ga}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}$ の組成をもつ直径75mmの合金ターゲットを用い、高周波マグネトロ式スパッタリング装置のチャンパー内にAr希釈 $\text{O}_2$ ガスを導入して反応性スパッタリングを行った。基板としては、厚さ0.5mmの石英ガラス板

を用い、水冷したステンレス板に取付けて膜成長を行った。そして、スパッタリング時の投入電力を300W、ガス流量を20sccnとし、チャンバー内圧力及び供給ガスのO<sub>2</sub>分率を各々第1表のように変え、30分間スパッタリングを行い酸化物磁性薄膜を得た。

次いで、これら各サンプルに対して、結晶性及び配向性を調べた。結果を第1表に示す。なお、相及び配向はX線ディフラクトメーター(Co-K $\alpha$ 線)で面間隔を測定して決定した。

第1表

サンプル	チャンバー内圧力 (mTorr)	O <sub>2</sub> 分率 (%)	結晶性
A	10	3.85	非晶質相
B	20	3.50	非晶質相
C	10	3.50	(111) 配向ウスタイト相
D	20	2.85	ランダム 配向スピネル相
E	20	2.50	ランダム 配向スピネル相
F	20	2.15	(100) 配向ウスタイト相

(以下余白)

この回折スペクトルから明らかなように、下地膜として(111)配向ウスタイト相薄膜を形成することにより、この下地膜上に形成される磁性薄膜は下地膜であるウスタイト相薄膜の配向に制御され、結晶性に優れた(222)配向スピネル相フェライト薄膜が得られた。

このように(111)配向ウスタイト相薄膜を下地膜とすることにより、ランダム配向スピネル相の(311)及び(400)面の配向が抑えられ、ピーク強度の極めて大きな(222)配向スピネル相フェライト薄膜を有する酸化物磁性薄膜となる。したがって、この酸化物磁性薄膜は光磁気記録媒体の磁性薄膜として好適なものとなる。

また、本発明によれば、比較的容易に得られるウスタイト相薄膜によってスピネル相フェライト薄膜の結晶配向を制御し、しかも同一のターゲットからスパッタリング条件のみを変えることにより、所定の結晶配向を有するスピネル相フェライト薄膜を形成しているので、生産性の点でも極めて有利である。

第1表より明らかなように、上述のスパッタリング条件内では、所定配向のスピネル相フェライト薄膜は得られなかった。なお、サンプルC及びサンプルEのX線回折スペクトルをそれぞれ第2図及び第3図に示す。

これらX線回折スペクトルから、得られるウスタイト相薄膜は結晶配向の良好なものであるが、スピネル相フェライト薄膜は(311)、(222)、(400)の3種のピークを有し、余り配向性が良いものではないことがわかった。

#### (b) スピネル相薄膜の配向制御

まず、サンプルBの条件で5分間反応性スパッタリングを施し(111)配向ウスタイト相薄膜を60nm成長させた後、高周波放電を維持したまま、このウスタイト相薄膜上にサンプルEの条件で25分間反応性スパッタリングを施しスピネル相フェライト薄膜を500nmさせ、サンプルG(酸化物磁性薄膜)を得た。このサンプルGのX線回折スペクトルを第1図に示す。

#### (発明の効果)

以上の説明からも明らかなように、本発明においては、容易に結晶配向が制御できるウスタイト相薄膜を下地膜とし、この下地膜上に条件のみを変えて反応性スパッタリングを施すことによりスピネル相フェライト薄膜を形成しているので、ウスタイト相薄膜の配向性に基づいてスピネル相フェライト薄膜の結晶配向性を大幅に改善することが可能となる。この場合、ウスタイト相薄膜及びスピネル相フェライト薄膜は同一のターゲットにより作製されるので、生産性の点で極めて有利なものとなる。

したがって、この酸化物磁性薄膜は光磁気記録媒体の磁性薄膜として好適なものとなる。

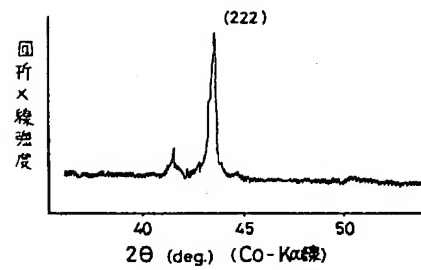
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は(111)配向ウスタイト相薄膜上に形成したスピネル相フェライト薄膜のX線回折スペクトルであり、第2図は(111)配向ウスタイト相

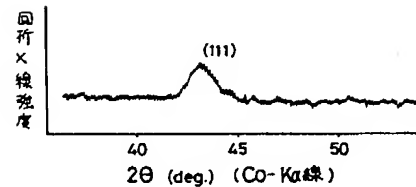
膜のX線回折スペクトル、第3図はランダム配向スピネル相フェライト薄膜のX線回折スペクトルである。

第4図はスピネル相フェライト薄膜における(100)軸イオン配列の模式図であり、第5図はウスタイト相薄膜における(100)軸イオン配列の模式図である。

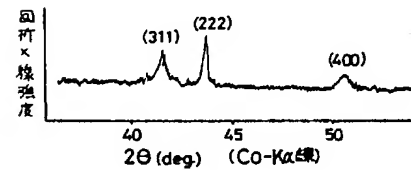
特許出願人 ソニー株式会社  
代理人 弁理士 小池 晃  
同 田村 榮一



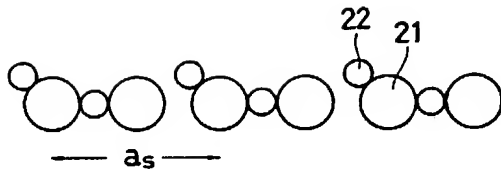
第1図



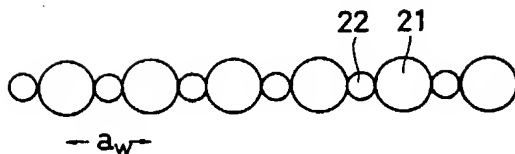
第2図



第3図



第4図



第5図

## 手続補正書 (自発)

昭和60年4月15日

特許庁長官 宇賀 道郎 殿

## 1. 事件の表示

昭和61年 特許願 第47774号

## 2. 発明の名称

酸化物磁性薄膜

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都品川区北品川6丁目7番35号

名称 (218) ソニー株式会社

代表者 大賀 典雄

## 4. 代理人

住所 ⑩105 東京都港区虎ノ門二丁目6番4号

第11森ビル11 TEL 03(508)8266 四

氏名 (6773) 弁理士 小池 晃 (他1名)

## 5. 補正命令の日付

自発

## 6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」及び「図面の簡単な説明」の欄

## 7. 補正の内容

## (7-1)

明細書第4頁第7行目に「Cスピネル型鉄酸化物」とある記載を「Cフェライト」と補正する。

## (7-2)

明細書第7頁第13行目から同頁第18行目に亘って「ここで、……適用される。」とある記載を下記の如く補正する。

「ここで、上記スピネル相フェライト薄膜としては、一般式、



(但し、 $M_1$ はCo, Mn, Ni, Mg, Cu, □ (□は陽イオン空孔) を、 $M_2$ はTi, Zn, Al, Sn, Cr, Rh, V, Ga, In, Sb, Sc, Bi, Y, Sm, Eu, Tb, Gd をそれぞれ表し、 $0 \leq x \leq 1.4$ 、 $0 \leq y \leq 1.1$ である。)

で示すものが適用される。」

## (7-3)

明細書第8頁第3行目から同頁第4行目に亘って「結晶化透明ガラス」とある記載を「結晶化ガ

ラ」に亘って「第1図は……である。」とある記載を下記の如く補正する。

「第1図は(111)配向ウスタイト相薄膜上に形成したスピネル相フェライト薄膜のX線回折パターンであり、第2図は(111)配向ウスタイト相薄膜のX線回折パターン、第3図はランダム配向スピネル相フェライト薄膜のX線回折パターンである。

第4図はスピネル相における(100)軸に沿ったイオン配列の模式図であり、第5図はウスタイト相における(100)軸に沿ったイオン配列の模式図である。」

(以上)

ラス」と補正する。

## (7-4)

明細書第8頁第13行目から第8頁第20行目に亘って「スピネル相フェライト薄膜の結晶構造は、……それぞれ入る。」とある記載を下記の如く補正する。

「スピネル相フェライトの結晶構造は、酸素イオン(21)(第4図参照)の立方最密充填構造の間隙にイオン半径が酸素イオン(21)の半分程度の金属イオン(22)が分散されたもので、されら金属イオン(22)は酸素イオン格子がつくる4面体位置と8面体位置に規則的配置される。例えばCフェライトにおいては、4面体位置に $Fe^{2+}$ が、8面体位置に $Fe^{2+}$ と $Co^{2+}$ が、それぞれ入る。」

## (7-5)

明細書第13頁第15行目に「ウスタイト相薄膜」とある記載を「配向ウスタイト相薄膜」と補正する。

## (7-8)

明細書第14頁第18行目から第15頁第7行